



TITLE:

# ソフト多孔性錯体のフロー式精密合成と分子シミュレーションモデリング(Abstract\_要旨)

AUTHOR(S):

大崎, 修司

---

CITATION:

大崎, 修司. ソフト多孔性錯体のフロー式精密合成と分子シミュレーションモデリング. 京都大学, 2017, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2017-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k20414>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

京都大学	博士（工学）	氏名	大崎 修司
論文題目	ソフト多孔性錯体のフロー式精密合成と分子シミュレーションモデリング		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、構造柔軟性を有する多孔性錯体（Soft porous crystals: SPCs）の一種である Zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) を対象に、粒子サイズ/形状制御を可能とする合成法の確立と、粒子サイズ/形状によるゲート吸着挙動・拡散挙動の制御、およびその予測モデルの構築についてまとめたものであり、7章からなっている。</p> <p>第1章は序論であり、本研究の背景として、SPCs が示すゲート吸着挙動の制御や予測手法に関して概観している。また、既往の手法に関する問題点を提起し、その解決に向けた本論文のアプローチ手法、および各章の概要を述べている。</p> <p>第2章では、バッチ式混合に比べて高い混合性能を有する中心衝突型マイクロリアクタを ZIF-8 合成に適用し、バッチ式混合に比べて狭い粒度分布を有する ZIF-8 粒子を再現性よく合成することに成功している。このとき、原料濃度比および混合後亜鉛濃度を高くする、もしくは反応温度を低くするにつれて、得られる粒子サイズは減少し、51 nm–1.8 <math>\mu\text{m}</math> の範囲で粒子サイズ制御が可能であることを明らかにしている。また、反応温度を変化させると、立方体、切稜立方体、菱形十二面体と異なる結晶面（{110}面、{100}面）を露出させた粒子形状が得られることを見出している。さらに、得られた種々の粒子サイズ・形状の ZIF-8 粒子に対する <math>\text{N}_2</math> 吸着等温線を測定した結果、ZIF-8 の粒子サイズおよび形状によりゲート吸着挙動を制御可能であることを明らかにしている。</p> <p>第3章では、反応条件から粒子サイズ・形状の予測に向けて、古典的核生成理論と二次元核形成機構に基づく検討を行っている。古典的核生成理論により生成する核の個数濃度を算出し、実験によって得られる粒子の個数濃度と比較している。核の個数濃度と ZIF-8 粒子の個数濃度が一致すると仮定することで ZIF-8 の表面エネルギーと溶解度積を決定し、濃度条件から粒子サイズを予測する式を得ている。また、粒子形状は{100}面と{110}面の成長速度比に依存すると考えられるため、粒子成長過程に対して二次元核形成機構を適用し、面成長速度比を算出することで、成長温度から ZIF-8 粒子の形状を予測できることを明らかにしている。</p> <p>第4章では、ZIF-8 が示すゲート吸着挙動のメカニズム解明を目指し、Ar 吸着測定と分子シミュレーションを援用した自由エネルギー解析を行っている。自由エネルギー解析結果と、実験結果を比較することで、ZIF-8–Ar 間の相互作用パラメータと ZIF-8 の構造柔軟性に関する力場を得ている。得られたパラメータと力場を用いた自由エネルギー解析結果から、ZIF-8 が示すゲート吸着は以下の i–iv) であることを明らかにしている。i) 真空状態ではリンカー回転角 <math>\theta_{\text{MIM}} = 0^\circ</math> の構造が最安定である。ii) ガス圧力の増加に伴い活性化過程を経ずに <math>\theta_{\text{MIM}} = 10.5^\circ</math> まで徐々にリンカーが回転する。iii) 吸着過程では、系のエネルギー揺らぎ（0.48 kT/MIM リンカー）と活性化エネルギーが等しいときに準安定状態（<math>\theta_{\text{MIM}} = 10.5^\circ</math>）から安定状態の <math>\theta_{\text{MIM}} = 25.5^\circ</math> へとリンカーが回転する自発的構造転移が生じ、吸着量がステップ状に増加する。iv) 脱着過程では、平衡転移圧において <math>\theta_{\text{MIM}} = 25.5^\circ</math> から <math>\theta_{\text{MIM}} = 10.5^\circ</math> へと熱力学的平衡転移する。また、この自由エネルギー解析に基づいて予測した吸着等温線（79–91 K）は実験結果を良好に再</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	大崎 修司
<p>現することを確認している。</p> <p>第 5 章では、ZIF-8 粒子表面の存在が吸着挙動に及ぼす影響を検討するために、気相領域を設定したシミュレーションセル（ナノ粒子モデル）を構築し、吸着シミュレーションおよび自由エネルギー解析を行っている。吸着シミュレーション結果から、バルク結晶部と吸着挙動が異なる粒子表面近傍部の幅は 1.0 nm であり、この幅は粒子幅およびリンカー回転角に依存しないことを見出している。ナノ粒子モデルの粒子幅を変化させたところ、粒子幅が減少するに伴い表面近傍部の影響が顕著になることを確認している。また、結晶面を変化（{110}面、{100}面）させたところ、低相対圧では{100}面の吸着量が少ない一方で、相対圧 <math>10^{-2}</math> 付近において{110}面と{100}面の吸着量が逆転することを明らかにしている。ナノ粒子モデルに対する吸着等温線を用いて自由エネルギー解析を行った結果、ゲート吸着・脱着圧ともに粒子幅の減少に伴い高压ヘシフトすることを見出している。一方で、結晶面に依存して吸着等温線は異なるものの、その積分値として得られる吸着による安定化効果が同程度であることから、結晶面のゲート吸着挙動に対する影響は小さいことを明らかにしている。以上の結果を踏まえ、サブミクロンサイズの ZIF-8 粒子の吸着量を推算するモデルを構築している。推算した吸着等温線を用いた自由エネルギー解析から求めたゲート吸着・脱着圧は、実験結果と概ね良好に一致し、吸着量が減少する表面近傍部の幅は 1.0 nm とわずかにもかわらず、それがゲート圧に影響を与えることを明らかにしている。</p> <p>第 6 章では、ZIF-8 へのプロパン・プロピレンの吸着・拡散挙動のメカニズム解明を目指し、ZIF-8 へのプロパン・プロピレンの吸着速度測定、in situ XRD 測定および分子シミュレーションを行っている。吸着速度測定より、ガス圧力によってプロパン・プロピレンの拡散係数はともに変化し、低相対圧ほど高い選択率を示すことを明らかにしている。in situ XRD 測定により、拡散係数のガス圧力依存性はリンカーの回転に由来する細孔入口径の拡大に起因することを示唆する結果を得ている。また、分子シミュレーションにより、プロパン・プロピレンが ZIF-8 の細孔入口を通過する際にはエネルギー障壁が存在し、細孔入口径の増加に伴いエネルギー障壁の高さ、およびプロパン・プロピレンのエネルギー障壁差が減少することを明らかにしている。そのうえで、リンカーの秤動運動を考慮することで、ガス圧力によって拡散係数が変化するメカニズムの一部を明らかにしている。さらに、プロパン・プロピレンのみかけの拡散係数の粒子サイズ依存性を測定した結果、粒子サイズの増加に伴い、プロパン・プロピレンのみかけの拡散係数が増加し、両者の比である選択率も増加することを見出している。</p> <p>第 7 章では、本論文で得られた成果を総括するとともに、今後の展望について述べている。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、構造柔軟性を有する多孔性錯体 (Soft porous crystals: SPCs) を対象に、粒子サイズ・形状制御を可能とする合成法の確立と、粒子サイズ/形状によるゲート吸着挙動・拡散挙動の制御、およびその予測モデルの構築を目標に研究を行った成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 単分散粒子の合成に向けて、高い混合性能を有するマイクロリアクタを用いた。その結果、バッチ式リアクタに比べて狭い粒度分布をもつ ZIF-8 粒子が得られるとともに、濃度および反応温度を変化させることで、粒子サイズ (51 nm–1.8  $\mu\text{m}$ ) と形状 (立方体、切稜立方体、菱形十二面体) の制御に成功した。異なる粒子サイズ・形状の ZIF-8 への  $\text{N}_2$  吸着等温線 (77 K) を測定したところ、粒子サイズの減少に伴いゲート吸着・脱着圧がともに高圧へシフトすること、および立方体に比べ菱形十二面体を示すゲート吸着圧が高圧であることを明らかにした。
2. ZIF-8 粒子の形成過程について、古典的核生成理論および二次元核形成機構に基づく検討を行い、各種条件下で得られる粒子サイズ・形状を予測可能であることを見出した。
3. ゲート吸着の予測に向けて、吸着シミュレーションを援用した自由エネルギー解析を行った。その結果、自由エネルギー解析結果と実験結果を比較することで、ZIF-8–Ar 間の相互作用パラメータと ZIF-8 の構造柔軟性に関する力場を得た。その上で、自由エネルギー解析に基づいて、Ar 吸着等温線の温度依存性 (79–91 K) の予測に成功した。
4. 気相領域を設け粒子表面を露出させたシミュレーションセルを用いることで、粒子表面が吸着挙動に及ぼす影響を検討し、ゲート吸着の粒径依存性を定量的に予測可能とするモデルを提案した。
5. ゲート吸着のみでなく速度論的分離に着目し、ZIF-8 へのプロパン/プロピレンの吸着速度の粒子サイズ依存性を測定した結果、粒子サイズの増加に伴いプロパン/プロピレンともに見かけの拡散係数が増加し、両者の比である選択率も大きくなることを見出した。

本論文は、SPCs 粒子の特異的吸着挙動の制御性および予測性を兼ね備えているという意味において、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 29 年 2 月 17 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、(本論文の内容が学術誌に掲載されるまでの間) 当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。